

DIALOG(28800) - 2002/01/16 07:33

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001383508

WPI Acc No: 1975-33184W/197520

Catalyst for waste gas desulphurisation - prepd. by heating carbonaceous materials and refractory inorg matls in a non-oxidising atmosphere

Patent Assignee: KURARAY CO LTD (KURS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|------|----------|
| JP 49123490 | A | 19741126 | | | | 197520 B |
| JP 81049617 | B | 19811124 | | | | 198151 |

Priority Applications (No Type Date): JP 7337345 A 19730331

Abstract (Basic): JP 49123490 A

Mixts. of refractory inorg. materials and carbonaceous materials are heated in a nonoxidising atm. at >500 degrees to obtain oxidn. catalysts consisting of refractory inorg. materials and activated carbon. In an example, 60% coal tar was added to pwod. Al₂O₃ (<200 meshe and the resulting mixt. was moulded, carbonised in propane combustion gas at 600 degrees for 1 hr, and activated by heating at 900 degrees for 20 min. to obtain an oxidn. catalyst, which was used for removal of SO₂ from flue gas. The catalyst oxidised 0.072 and 0.053 g SO₂/ghr initially and after using for 500 hr, resp., compared to 0.06 and 0.024 for activated carbon.

Title Terms: CATALYST; WASTE; GAS; DESULPHURISE; PREPARATION; HEAT; CARBONACEOUS; MATERIAL; REFRACTORY; NON; OXIDATION; ATMOSPHERE

Derwent Class: J01; J04

International Patent Class (Additional): B01D-053/36; B01J-021/18; C01G-049/00

File Segment: CPI



(5)
特許法第5条第1項第1号
の規定による特許出願

① 日本国特許庁 公開特許公報

特 許 願

昭和48年3月27日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称

酸化触媒およびその製造法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

3. 発明者

〒104 東京都中央区東青江2-4-1

田 中 榮 治

4. 特許出願人

〒104 東京都中央区東青江2-4-1

(108) 株式会社 ク ラ レ

代表取締役 仙 石 義

5. 代理人

〒104 東京都中央区東青江2-4-1

株式会社 ク ラ レ 内

電話 大阪 06 (346) 1351 (代表)

(6747) 株式会社 本 多 堅

(東京連絡先)

株式会社 クラレ 東京支社支社長付

電話 東京 03 (272) 0311 (代表)

①特開昭 49-123490

④公開日 昭49.(1974)11.26

②特願昭 48-27345

②出願日 昭48.(1973)3.31

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

651.8 4A

130P91

6415 4A

1307A11

6374 43

16 A011

明 細 書

1. 発明の名称

酸化触媒およびその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 耐熱性無機物と活性炭素との緊密な混合組成物を含む酸化触媒。

(2) 耐熱性無機物と炭素を含む混合物を非酸化性気流中で500℃以上の温度において処理することを特徴とする耐熱性無機物と活性炭素との緊密な混合組成物を含む酸化触媒の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は酸化触媒およびその製造法に関する。

活性炭がある種の酸化反応に触媒活性を有することはよく知られている。しかしながら、活性炭の主成分である炭素は酸化され易いため、活性炭を高温下で酸化反応に触媒として用いると活性炭の消耗が激しくなり、活性炭自身の強度低下や活性低下が起り、工業的に使用するには不十分であった。

本発明者は、前述のような活性炭酸化触媒の欠点を除去するべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。

本発明の酸化触媒は、耐熱性無機物と活性炭素との緊密な混合組成物を含むものであり、工業的使用に耐えるだけの大きな強度および顕著に増大した酸化触媒活性を有している。本発明の酸化触媒は、耐熱性無機物と炭素を含む混合物を非酸化性気流中で500℃以上の温度において処理することにより、特に有効に製造される。

本発明の酸化触媒は耐熱性無機物と活性炭素との緊密な混合組成物を含むのであるが、該触媒においては耐熱性無機物は、通常の触媒/担体組成物における担体とは異なり、活性炭素の劣化を抑制する作用を兼ね備えている。かかる本発明の触媒は耐熱性無機物粒子と活性炭素を混合することによっても製造されうるが、この場合は両者の緊密な混合状態を具現するのに困難を要し、細心の注意を払う必要がある。耐熱性無機物と炭素との混合物を非酸化性気流中で500℃以上の温度で処

理することにより、すなわち耐熱無機物と混合された炭素の炭素を前記の条件下で処理することにより、簡単な操作で再現性よく本発明の酸化触媒を製造することができる。

前記の耐熱性無機物と炭素との混合物は、たとえば(1)耐熱性無機物質粒子(通常好ましくは平均粒子直径 $1000\text{\AA}\sim 1.0\mu$ 、表面積 $100\text{m}^2/\text{g}\sim 500\text{m}^2/\text{g}$)と炭素粉末(通常好ましくは平均粒子直径 $100\text{\AA}\sim 1.0\mu$ 、表面積 $100\text{m}^2/\text{g}\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$)とを混合する方法、(2)耐熱性無機物と炭素源としての有機物質とを混合し該混合物中の該有機物質を炭化する方、(3)加熱分解または酸化することにより耐熱性無機物を与える耐熱性無機物前駆体と炭素粉末とを混合し、該混合物を加熱または加熱酸化する方法、(4)耐熱性無機物前駆体と炭素源有機物質との混合物を加熱し、該前駆体を耐熱性無機物質に変化させるとともに該有機物質を炭化する方法などによつて製造することができる。上記の方法のうち、(2)または(4)の方法はとくに好結果を与える。

り有機不飽和化合物、例えばアセトアルデヒド、スチレンなどを該無機物上で重合させることによつても得られる。

前記(1)~(4)の方法で耐熱性無機物-有機物質混合物を製造する際の耐熱性無機物と有機物質の割合は耐熱性無機物100重量部に対し、有機物質20~400重量部であるが、特に有機物質60~200重量部であるほうが機械強度、触媒活性の点で望ましい。

上述の如くして得られた耐熱性無機物-有機物質混合物は必要に応じて押出成形法、打錠成形法、その他公知の方法により成形される。なお、このように耐熱性無機物-有機物質混合物の成形物は、予め成形された無機質多孔性担体に有機物質を担持することによつても得られる。この成形は後の有機物質の炭化および賦活処理を容易にするためにも望ましい工程である。

かくの如くして得られた耐熱性無機物-有機物質混合物の成形物の炭化処理は、公知の方法例えば、 $500^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の範囲内で不活性ガスである水

素、一酸化炭素、窒素などの気流中で処理することにより容易に行なえる。なお混合された無機物質は、この際耐熱性無機物へと変化する。すなわちこの処理によつて耐熱性無機物と炭素よりなる組成物が得られる。

本発明の酸化触媒は、このようにして得られた耐熱性無機物と炭素よりなる組成物を 500°C 以上好ましくは $800^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の範囲で賦活ガスとして、二酸化炭素、水蒸気、アンモニア、二酸化硫黄、窒素、一酸化炭素などを用いて賦活することにより得られる。

前記(2)または(4)の方法で耐熱性無機物と有機物質混合物が製造されるばかりに、前記のような耐熱性無機物と有機物質混合物は、シリカやアルミナ、マグネシアなどの表面で容易に重合し得るよ

うに、一酸化炭素、窒素などの気流中で処理することにより容易に行なえる。なお混合された無機物質は、この際耐熱性無機物へと変化する。すなわちこの処理によつて耐熱性無機物と炭素よりなる組成物が得られる。

本発明の酸化触媒は、このようにして得られた耐熱性無機物と炭素よりなる組成物を 500°C 以上好ましくは $800^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の範囲で賦活ガスとして、二酸化炭素、水蒸気、アンモニア、二酸化硫黄、窒素、一酸化炭素などを用いて賦活することにより得られる。

かくの如くして得られた本発明の酸化触媒は、排煙脱硫のための二酸化硫黄の酸化用触媒として用いられ、またフェノール類の酸化反応、水溶液中での Fe^{2+} の酸化反応、アルコール類の酸化脱水素反応などの活性炭を用いた種々の酸化反応において高活性を示し、しかも反応進行中の活性低下および機械強度の低下が少ない。これは耐熱性無機物中に存在する活性炭が触媒作用を有するのみでなく、シリカ、アルミナ、マグネシアなどの

第 一 表

| 触媒の種類 | 反応時間 (時間) | 80% 酸化速度 ($g-80\% / g-活性炭時間$) | 圧縮強さ (kg/cm^2) |
|---------|--------------|------------------------------------|-----------------------|
| 市販活性炭 | 0 | 0.06 | 7.3 |
| | 500 | 0.024 | 9.2 |
| 酸化触媒(A) | 0 | 0.072 | 28.0 |
| | 500 | 0.053 | 27.2 |

無機物が活性炭触媒の劣化原因である活性炭中の酸性表面酸化物の生成を抑制するためではないかと考えられる。このように、シリカやアルミナなどのマトリックス中に炭素が存在することにより新しい錯化合物、例えば金属カーバイド類似物が形成され、活性劣化を防ぎ、触媒活性を相対的に向上させていると思われる。

以下実施例によつて本発明を説明する。

実施例 1

200メッシュ以下に粉砕したアルミナ粉末に石炭タールを該アルミナに対し60重量部添加し混合し、この混合物を押出成形機を用いて成形し、この成形物を600℃プロパン燃焼ガス中で1時間炭化した後、さらに炭酸ガスを用いて900℃で20分間脱活処理を行ない酸化触媒(A)を得た。この触媒(A)を用いて煙道ガス中の80%除去を行ない二酸化硫黄の酸化吸着力を満足した。

結果を第一表に示す。

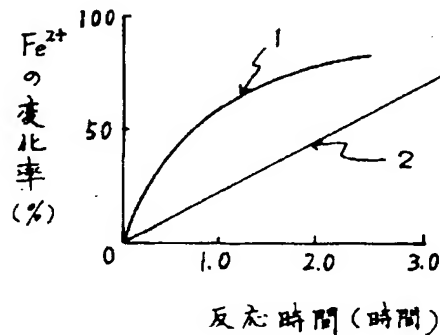
第一表から、本発明の酸化触媒は市販の排煙脱硫用活性炭に比べて酸化活性が高く、劣化も少ないことがわかる。また反応による触媒の機械強度の低下はほとんどない。

実施例 2

水酸化マグネシウム50重量部、シリカ40重量部、タール40重量部、コークス粉20重量部を混合した後、成形機にて成形し、この成形物を600℃空気で炭化し、さらにプロパン燃焼ガス電流中で850℃で脱活を行ない、酸化触媒(B)を得た。この触媒を平均粒子直径約0.1mmに粉砕したもの2.35gを0.01モル/lの硫酸第一鉄($FeSO_4$)

と0.02モル/lの硫酸を含む水溶液2.4lに添加し、はげしく攪拌しながら該溶液中に2500ml/分の空気を常圧で吹込み反応を行なつた。この反応における反応時間と Fe^{2+} の变化率の関係を図示すると第1図(曲線1)のとうりであり、短時間の反応でほぼ100%の Fe^{2+} 变化率が達成される。なお第1図の曲線2は市販のヤシ殻活性炭を用いて実施例2と全く同じ条件で行なつた反応の結果を要したもので、反応速度が本発明の触媒(B)に比べて遅いことがわかる。

第 1 図



特許出願人 株式会社フラレ
代理人 弁理士 本多 隆

4. 図面の簡単な説明

第1図は Fe^{2+} の酸化反応における反応時間と Fe^{2+} の变化率との関係を示す図である。

特許出願人 株式会社フラレ
代理人 弁理士 本多 隆

6. 添付書類の目録

| | |
|-----------|-----|
| (1) 副 本 | 1 通 |
| (2) 明 細 書 | 1 通 |
| (3) 委 任 状 | 1 通 |
| (4) 図 面 | 1 葉 |